

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl.:

C 23 b, 5/64
B 41 j, 7/24
H 04 L 17/24

52

Deutsche Kl.:

48 a, 5/64
15 g, 45/06
21 a1, 11/01

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2206 172

Aktenzeichen: P 22 06 172.9-45

Anmeldetag: 9. Februar 1972

Offenlegungstag: 30. August 1973

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: , —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Verfahren zum Galvanisieren von Teilen aus härtbaren duroplastischen Kunststoffen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Siemens AG, 1000 Berlin und 8000 München

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt: Booß, Hans Jürgen, Dr. rer. nat., 8520 Erlangen;
Kolodziej, Günter, 8500 Nürnberg

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 2206 172

2206172

VPA 72/7506 Td/Dm

VPA 9/700/1099

Verfahren zum Galvanisieren von Teilen aus härtbaren
duroplastischen Kunststoffen

Es ist beispielsweise aus H.Ebneth, Metalloberfläche 24 (1970) S.2 bekannt, daß Thermoplaste, die eine selektiv oxidierbare Komponente enthalten, chemisch so angeätzt werden können, daß nachfolgend eine Aktivierung des Polymeren und reduktive Abscheidung von Metallen sowie eine anschließende galvanische Verstärkung der so erhaltenen Metallschichten möglich ist. Dieses Verfahren wird in großem Umfang mit Thermoplast aus (ABS) Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymeren ausgeführt. Ein dekorativer Effekt stand hierbei zunächst im Vordergrund. Die Anwendung erfolgte deshalb bei Spiel- und Schmuckwaren.

Gemäß der deutschen Patentschrift 1 249 048 und den deutschen Auslegeschriften 1 254 934 und 1 295 953 sowie der französischen Patentschrift 1 542 854 sollen galvanische Überzüge auch auf (PVC) Polyvinylchlorid, (PS) Polystyrol, 6,6'-Polyamid und (PMMA) Polymethylmethacrylat möglich sein. Nach der südafrikanischen Patentschrift 02,27908 ist eine Aktivierung auch bei (PP) Polypropylen möglich. Zur Aktivierung werden in den bisher bekannten Fällen Silbersalze (Noviganth-Verfahren) oder Palladiumsalze (Shipley-Verfahren oder Noviganth-Durchfahrprinzip) verwendet. Mit galvanischen Überzügen versehene Bauteile aus ABS und PP haben deutlich verbesserte Eigenschaftswerte. So sind die Feuchtigkeitsaufnahme und die Gasdurchlässigkeit verringert. Die oxidative und hydrolytische Alterung sind herabgesetzt, während die Warmformbeständigkeit, Schlag- und Biegefestigkeit erhöht sein sollen.

309835/1136

2206172

Preßmassen aus duroplastischen Kunststoffen konnten bislang nicht technologisch befriedigend galvanisiert werden. Man hat so versucht, durch mechanische Aufrauung, beispielsweise Schleifen, Strahlbläppen und/oder Bürsten einen "Haftgrund" für die galvanischen Schichten zu schaffen. Auch die Aufbringung einer Lackschicht als Haftgrund ist vorgeschlagen worden. Chemische Verfahren schienen bei dem indifferenten Charakter der Duroplaste wenig erfolgversprechend. Es gefährdeten auch nicht entfernte Reste einer chemischen Behandlung die Korrosionsbeständigkeit der Metallüberzüge. Damit ist der technische Nutzen einer Metallisierung in Frage gestellt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß einige härtbare duroplastische Kunststoffe chemisch angreifbar sind und daß eine hinreichende Anätzung und anschließende Aktivierung und galvanische Beschichtung erreicht werden kann. Erfindungsgemäß sind solche härtbare duroplastische Kunststoffe geeignet, die im Molekülverband sekundäre Hydroxylgruppen enthalten, vornehmlich sekundäre aliphatische Hydroxygruppen oder Phenolgruppen. Die Oberflächen können erfindungsgemäß chemisch angeätzt werden. Besonders geeignet ist ein oxidativer Angriff insbesondere durch Chromschwefelsäure. Die angegriffenen Stellen des Raumnetzwerkes sind Stellen erhöhten elektrochemischen Potentials und werden von reduktiven Metallverbindungen bevorzugt belegt. Bei einer geeigneten Zwischenbehandlung entsteht so eine metallische aktivierte Oberfläche, die anschließend nach einem bekannten chemischen Verfahren mit handelsüblichen Salzen, beispielsweise Silbersalzen gemäß dem Noviganth-Verfahren, Palladiumsalzen gemäß Cuposit (Shipley) oder nach dem Nibodur-Verfahren einen Überzug erhält. Dieser kann dann nach bekannten Verfahren galvanisch mit Metallen beschichtet werden, wobei ein zusammenhängender galvanischer Überzug erhalten wird. Die so mit galvanischen Schichten überzogenen härtbaren duroplastischen Werkstoffe weisen Eigenschaftsverbesserungen, insbesondere hinsichtlich der Verschleißfestigkeit auf.

309835/1136

2206172

Die Überzüge haben eine beträchtliche Haftfestigkeit und sind weitgehend porenfrei. Biegefestigkeit und Schlagzähigkeit sind bei gemäß der Erfindung überzogenen duroplastischen Formkörpern wesentlich erhöht, was eine höhere Verschleißfestigkeit der Oberfläche bewirkt. Die Brennbarkeit wird durch den Überzug verringert. Es werden Verschleißwerte wie bei metallischen Werkstoffen bei gleichzeitig wesentlich kleinerem Gewicht erreicht. Gegenüber Thermoplasten ist ein duroplastischer Kunststoff insbesondere wesentlich dimensionsstabiler. Sie verlieren auch bei längerer Beanspruchung bei erhöhter Temperatur ihre bei der Verarbeitung erhaltene Form nicht. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich so insbesondere zum Herstellen von mechanisch höher belastbaren und verschleißfesten Konstruktionsteilen geringen Gewichts wie z.B. Typenköpfen für Fernschreiber.

Geeignete härtbare duroplastische Kunststoffe sind u.a. Phenoplaste auf der Basis von Phenol/Formaldehyd und Phenol/Melamin sowie Epoxyharze, ungesättigte Polyesterharze auf der Basis von kriechstromfesten oligomeren Polyestern und Polyurethanharze. Formstoffe aus mit ungesättigten Dicarbonsäuren veresterten Glycidylpolyäthern, wie sie beispielsweise in der deutschen Patentschrift 1 068 889 (= VPA 58/0515) beschrieben sind und Formstoffe aus Glycidylpolyäthern gemäß der deutschen Patentschrift 1 071 952 (= VPA 58/0537) sind gut geeignet. In einigen Fällen haben sich auch die in Patent (Patentanmeldung ; VPA 72/7504) vorgeschlagenen Polyester aus Maleinsäuremonoallylester und Bisepoxide bewährt, insbesondere im Hinblick auf die Herstellung dimensionsstabiler Teile. Neben ungefüllten härtbaren Harzen, den sogenannten Reinharzen, können auch mit üblichen anorganischen oder organischen Füllstoffen versetzte Harze eingesetzt werden. So können sie z.B. mit Holzmehl, Quarzmehl, Spinellen, Feldspaten, Kaolin, Calciten, Aluminiumoxidhydraten oder auch Glasfasern gefüllt sein.

Geeignete chemische Ätzmittel sind anorganische Säuren wie z.B. Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und organische Säuren

309835/1136

wie Ameisensäure und Essigsäure. Die Konzentration der anorganischen Säuren soll zwischen 20 und 60 % betragen, die der organischen Säuren 60-85 %.

Für die oxidative Anätzung sind z.B. rauchende Schwefelsäure, rauchende Schwefelsäure + Jodpentoxyd, Nitriersäuregemische, rauchende Salpetersäure und insbesondere Chromschwefelsäure geeignet. Auch alkalische Lösungen, die freies Brom enthalten, haben sich als brauchbar erwiesen. Ihr Vorteil liegt vor allem in einer besonders kurzen Einwirkungszeit. In allen Fällen zeigen die behandelten Oberflächen des Kunststoffteiles eine sehr feine Ätzstruktur, die die Abscheidung einer guten Leitschicht ermöglicht.

Für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Temperaturen von 50-100°C geeignet. Eine besonders schnelle Ätzung wird bei einer Temperatur von 70-80°C erreicht. In Chromschwefelsäure bei 60-65°C während 10-15 Minuten werden Preßmassenoberflächen so gut angeätzt, daß ein guter Haftgrund vorliegt. Die Aufbringung einer Leitschicht ist der erste Schritt bei der Herstellung galvanischer Überzüge auf Kunststoffen. Während sie in der Galvanoplastik früher vorwiegend durch Graphitieren erzeugt wurde, benutzen die modernen Galvanisierverfahren nunmehr vorwiegend die Abscheidung von Kupfer- oder Nickelschichten. Sie erfolgt chemisch. Es liegt eine physikalische Haftung durch Erzeugung zahlreicher Mikroporen vor. Für die Einzelfertigung wie auch für die Massenfertigung nach dem Durchfahrprozeß (ohne Gestellwechsel nach der Aktivierung) hat sich von den bekannten Verfahren das Noviganth-Verfahren besonders bewährt. In manchen Fällen verspricht das Metalyt-Verfahren besondere Vorteile.

Nach dem erfindungsgemäßen chemischen Ätzen erfolgt eine Sensibilisierung meist in Zinn(II)-chlorid-Lösung und eine Bekeimung oder "Aktivierung" mit ammoniakalischer Silbersalzlösung oder eine Aktivierung im Palladiumbad mit anschließender chemischer Verkupferung. Die einzelnen Verfahrensstufen sind in der folgenden Tabelle¹ schematisch dargestellt.

309835/1136

5.
Tabelle 1

2206172

Chemische Aufräuhung	Vorbeize D Noviganth	10 - 15 min	60 - 65 °C
	Spülen	2 - 3 min	
Entgiften	2% Natriumbisulfit	10 - 30 sek	20 - 25 °C
	Spülen	1 - 2 min	
Sensibilisieren	ZinnIIChlorid Salzsäure	1 - 2 min	20 - 25 °C
	Spülen	1 - 2 min	
Aktivieren	Silbernitrat Ammoniak Lösung	1 - 2 min	20 - 25 °C
	Spülen	1 - 2 min	
Stromlos verkupfern	Kupferbad Noviganth	10 - 15 min	20 - 30 °C
	Spülen	1 - 2 min	
Dekapieren	3% Schwefelsäure	5 - 10 sek	
Verkupfern	Glanzkupferbad Cupracid 66	z.B. 14 min / 4 A / dm ² Schichtdicke = 12 - 15 µm	20 - 30 °C
	Spülen	1 - 2 min	
Dekapieren	3% Schwefelsäure	5 - 10 sek	
Vernickeln	Glanznickelbad Duplalux G	z.B. 75 min / 4 A / dm ² Schichtdicke = 5 - 6 µm	50 °C
	Spülen		

309835/1136

In bekannter Weise kann ein so vorbehandelter und mit einer Leitschicht versehener duroplastischer Formkörper nun galvanisch beispielsweise mit Kupfer und/oder Nickel beschichtet werden, wodurch die Überzüge verstärkt werden. So konnten Metallüberzüge, beispielsweise Kupfer- und Nickelüberzüge von 18 μ und auch solche von ca. 30 μ aufgebracht werden. Meist wurden Metallüberzüge aus 12 μ Kupfer und 6-8 μ Nickel aufgebracht. Dies veranschaulicht die folgende Tabelle 2, die dem Lehr- und Handbuch "Praktische Galvanotechnik" 1970, S.347, entnommen wurde.

Tabelle 2.

Stufe	Normales Verfahren - Behandlung mit Umstecken nach der chem. Verkupferung	Durchfahrprozeß ohne Gestellwechsel
I	<div> SnCl_2/HCl 20 - 25°C 1 - 2 min </div>	<div> Saure Pd-Salzlösung 55 - 65°C 2 - 5 min </div>
II	<div> $\text{AgNO}_3/\text{NH}_3$ oder PdCl_2/HCl 20 - 25°C 1 - 2 min </div> <div> PdCl_2/HCl 20 - 25°C 1 - 2 min </div>	<div> Reduktionsmittel 20 - 25°C 1 min </div>
III	<div> Stromloses Kupfer- bzw. Nickelbad 20 - 40°C 10 - 15 min </div> <div> Stromloses Kupfer- bzw. Nickelbad 20 - 50°C 3 - 7 min </div>	<div> Stromloses Kupfer- bzw. Nickelbad </div>

Zur Durchführung der Erfindung ist es nötig, zunächst mit einer Stromdichte von $0,2 \text{ A/dm}^2$ zu arbeiten. Sobald sich der zusammenhängende Kupferniederschlag ausgebildet hat, wird auf eine Stromdichte von 4 A/dm^2 erhöht.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist die Abscheidung von homogenen zusammenhängenden porenfreien Schichten von ca. $10\text{--}30 \mu$ möglich, auf welcher eine ca. $5\text{--}6 \mu$ dicke Nickelschicht abgeschieden werden kann. Das erfindungsgemäße Verfahren findet vorteilhaft Anwendung für die Herstellung von mechanisch höher belastbaren dimensionsstabilen und verschleißfesten Konstruktionsteilen geringen Gewichts wie z.B. Typenköpfen, Zahnrädern, Reibbuchsen, Drehgriffen, Rändelmuttern. Bei Typenköpfen ist es von Vorteil, daß die mit ca. 12μ Kupfer und ca. 6μ Nickel versehenen Typenköpfe keine Farbbanddurchlässigkeit zeigen.

In der Figur ist ein Typenkopf gemäß der Erfindung dargestellt. Er besteht aus einem härtbaren duroplastischen Kunststoffteil 1, dessen Oberfläche mit mindestens einer galvanisch aufgetragenen Metallschicht 2 versehen ist.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Teile aus einer gefüllten modifizierten ungesättigten Polyestermischung (Siprelit) wurden auf einer Schneckenspritzmaschine bei einer Düsentemperatur von 150°C , einer Schneckendrehzahl von $60/\text{min}$, einem spezifischen Druck von 45 Kp/cm^2 und einem Nachdruck von 200 Kp/cm^2 gefertigt. Anschließend wurden die Teile in 85 %iger Ameisensäure 5 Min bei 70°C geätzt. Die so vorbehandelten Proben wurden mindestens 5 Min in einem Kaskadenbad gewaschen. Dann wurde aktiviert durch:

2206172

3 Min Tauchen in Salzsäure/Wasser 1:3
3 Min Tauchen in Palladiumaktivator (Catalyst 9F, Shipley)
Spülen in Wasser
2 Min Tauchen in Accelerator (Shipley)
Spülen in Wasser
6 Min bei 56°C in einem stromlosen Kupferbad (Cuposit)
verkupfert.

Beispiel 2

Spritzteile wurden aus Reinphenolharz (Alberit 1649 Typ 31A) gefertigt. Die Düsentemperatur betrug 150°C, Schneckendrehzahl 70/min, der spezifische Druck 110 Kp/cm², Nachdruck 360 Kp/cm². Die Teile wurden in rauchender Schwefelsäure mit einem Zusatz von 5 g/l Jodpentoxid bei 30°C geätzt. Ätzzeit 2-4 Min. Nach Abschrecken in 96 % Äthylalkohol wurden die Proben 5 Min in fließendem Wasser gewaschen. Nach Entgiften in 2 % Natriumbisulfit wurde 2 Min mit Zinn(II)-chloridlösung sensibilisiert, 2 Min mit Silbernitratlösung aktiviert und abschließend 10 Min bei 28°C chemisch im Noviganthbad verkupfert.

12 Patentansprüche

1 Figur

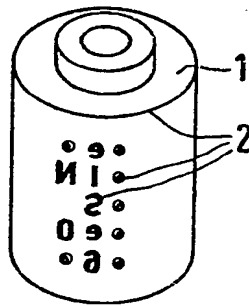
309835/1136

Patentansprüche

1. Verfahren zum Galvanisieren von Teilen aus härtbaren duroplastischen Kunststoffen, dadurch gekennzeichnet, daß härtbare duroplastische Kunststoffe, die im Molekülverband sekundäre Hydroxylgruppen enthalten, chemisch angeätzt, sensibilisiert, bekeimt, chemisch mit einer Leitschicht versehen und nach geeigneter Zwischenbehandlung galvanisch mit mindestens einem Metall beschichtet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß härtbare duroplastische Kunststoffe, die in ihrem Molekülverband sekundäre aliphatische Hydroxylgruppen enthalten, chemisch angeätzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß härtbare duroplastische Kunststoffe, die in ihrem Molekülverband Phenolgruppen enthalten, chemisch angeätzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die härtbaren duroplastischen Kunststoffe oxidativ angegriffen werden.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der oxidative Angriff mit Chromschwefelsäure bei einer Temperatur von 50-100°C, vorzugsweise 70-80°C, erfolgt.
6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß mit rauchender Schwefelsäure angeätzt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Phenoplaste auf der Basis von Phenol/Formaldehyd angeätzt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Teile aus ungesättigten Polyesterharzen angeätzt werden.

309835/1136

9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Formstoffe von linearen Glycidylpolyäthern und ungesättigten Dicarbonsäuren, gemäß der deutschen Patentschrift 1 068 898, verwendet werden.
10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Formstoffe, gemäß der deutschen Patentschrift 1 071 952, verwendet werden
11. Anwendung des Verfahrens nach den vorangegangenen Ansprüchen zum Galvanisieren von Fernschreiber-Typenköpfen aus härtbaren duroplastischen Kunststoffen.
12. Fernschreiber-Typenköpfe nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einem härtbaren duroplastischen Kunststoffteil⁽¹⁾ bestehen, dessen Oberfläche mit mindestens einer galvanisch aufgetragenen Metallschicht (2) versehen ist.



48a 5-64 AT:09.02.72 OT:30.08.73

309835/1136